

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3012897号
(P3012897)

(45) 発行日 平成12年2月28日(2000.2.28)

(24) 登録日 平成11年12月17日(1999.12.17)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号C 0 8 G 18/18
18/42C 0 8 J 9/02
9/14C F F
C F F

F I

C 0 8 G 18/18
18/42C 0 8 J 9/02
9/14C F F
C F F

// (C 0 8 G 18/18

請求項の数3(全8頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-310002

(22) 出願日 平成7年11月2日(1995.11.2)

(65) 公開番号 特開平9-124760

(43) 公開日 平成9年5月13日(1997.5.13)

審査請求日 平成9年5月28日(1997.5.28)

(73) 特許権者 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 柳 達郎

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三
洋化成工業株式会社内

(72) 発明者 熊谷 康

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三
洋化成工業株式会社内

(72) 発明者 秋山 一

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三
洋化成工業株式会社内

審査官 天野 宏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法

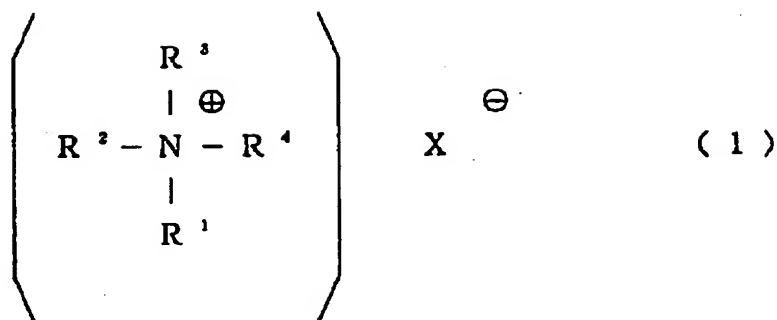
1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール(A)と有機ポリイソシアネート(B)とを、触媒(C)および水素原子含有ハロゲン炭化水素および/または水からなる発泡剤(D)の

2

存在下で反応させて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法において、ポリオール(A)が下記のポリオール混合物であり、触媒(C)が下記一般式(1)【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、炭素数1～11の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基（但し、 $R^3 \sim R^4$ のうちのいずれか2個が炭素、酸素または窒素原子を介してヘテロ環を形成していてもよい。）を表し、 R^1 は炭素数1～8のアルキル基または芳香族炭化水素基を表す。 X は有機酸基を表す。〕で表される4級アンモニウム有機酸塩であり、(C)を(A)の重量に基づいて0.1～8重量%用いることを特徴とする硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法。

ポリオール(A)：フタル酸と2～3価アルコールとから誘導され、水酸基価が200～500であるポリエステルポリオール(A1)と、トルエンジアミンにアルキレンオキシドを付加してなる水酸基価300～450の芳香族アミン系ポリオール(a1)および／またはエチレンジアミンにアルキレンオキシドを付加してなる水酸基価370～750の脂肪族アミン系ポリオール(a2)からなるアミン系ポリオール(A2)とからなり、(A1)：(A2)の重量比が(35～75)：(25～65)であるポリオール混合物。

〔請求項2〕 (C)が、相当する第3級アミンと炭酸ジエステルとを反応させてなる第4級アンモニウム炭酸塩と有機酸とをアニオン交換反応させて得られたものである請求項1に記載の製造法。

〔請求項3〕 (A)と(B)とを反応させる際のイソシアネート指数が130～300である請求項1または2に記載の製造法。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕本発明は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法に関する。さらに詳しくは、耐熱性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法に関するものである。

〔0002〕

〔従来の技術〕硬質ポリイソシアヌレートフォームは、発泡剤としてトリクロロモノフルオロメタン(CFC-11)を使用しているため、低温寸法安定性や断熱性に優れ、冷蔵庫、冷凍庫、建築用などの断熱材として広く使用されている。しかしながら近年、地球のオゾン層保

護のため、水素原子を含有しないハロゲン化炭化水素発泡剤などの規制が開始された。この規制対象にCFC-11が含まれており、硬質ポリイソシアヌレートフォームの発泡剤は、オゾン破壊係数の小さい水素原子含有ハロゲン化炭化水素、炭化水素、水等に移行しつつある。ところが、これらの新規な代替発泡剤である水素原子含有ハロゲン化炭化水素は、分子中に水素原子を有することから、生成したイソシアヌレート樹脂成分への溶解膨潤が現行のCFC-11より高い。そのため、得られるポリイソシアヌレート樹脂はその強度が低下し、耐熱性が悪いという問題がある。

〔0003〕CFC-11を発泡剤として用いる場合においての耐熱性を改良する方法としては、例えば芳香族ポリエステルポリオールと有機ポリイソシアネートとを、ポリイソシアヌレート形成性(3量化)触媒存在下で硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法(特開昭59-113028号公報など)が提案されている。

〔0004〕

〔発明が解決しようとする課題〕しかしながら、前記のオゾン層破壊係数の小さい発泡剤(水素原子含有ハロゲン化炭化水素および／または水)を用いた場合においては、その効果は十分ではない。本発明の目的は、水素原子含有ハロゲン化炭化水素および／または水を発泡剤として硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造するにあたり、耐熱性を改良できる製造法を提供することにある。

〔0005〕

〔課題を解決するための手段〕本発明者らは、発泡剤として水素原子含有ハロゲン化炭化水素および／または水を用い、かつ耐熱性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法について検討を重ねた結果、特定の構造を有する触媒と特定のポリオールを使用することにより、上記の問題点を解決することを見出し、本発明に到達した。

〔0006〕すなわち本発明は、ポリオール(A)と有機ポリイソシアネート(B)とを、触媒(C)および水素原子含有ハロゲン化炭化水素および／または水からな

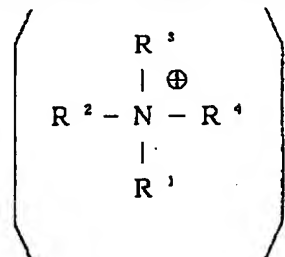
20

30

40

50

る発泡剤(D)の存在下で反応させて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法において、ポリオール(A)が下記のポリオール混合物であり、触媒(C)が*



*下記一般式(1)
[0007]
[化2]



【0008】[式中、 $R^1 \sim R^4$ は、炭素数1~11の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基(但し、 $R^3 \sim R^4$ のうちのいずれか2個が炭素、酸素または窒素原子を介してヘテロ環を形成していてもよい。)を表し、 R^4 は炭素数1~8のアルキル基または芳香族炭化水素基を表す。Xは有機酸基を表す。]で表される4級アンモニウム有機酸塩であり、(C)を(A)の重量に基づいて0.1~8重量%用いることを特徴とする硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法である。

ポリオール(A):フタル酸と2~3価アルコールとから誘導され、水酸基価が200~500であるポリエステルポリオール(A1)と、トルエンジアミンにアルキレンオキサイドを付加してなる水酸基価300~450の芳香族アミン系ポリオール(a1)および/またはエチレンジアミンにアルキレンオキサイドを付加してなる水酸基価370~750の脂肪族アミン系ポリオール(a2)からなるアミン系ポリオール(A2)とからなり、(A1):(A2)の重量比が(35~75):(25~65)であるポリオール混合物。

【0009】本発明で用いられるポリオール(A)におけるポリエステルポリオール(A1)を構成するフタル酸としては、o-フタル酸もしくはその無水物、m-フタル酸、p-フタル酸およびこれらの混合物が挙げられる。これらのうち特に好ましいものはo-フタル酸およびその無水物である。該(A1)を構成する2~3価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの2価アルコール;グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコールが挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。該(A1)の具体例としては、ポリ(ジオキシエチレン)テレフタレート、ポリ(エチレン)テレフタレート、ポリ(ブチレン)テレフタレート、ポリ(ジオキシエチレングリセリル)テレフタレート、グリセリルテレフタレートなど挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリ(ジオキシエチレン)テレフタレート、ポリ(ジオキシエチレングリセリル)テレフタレートおよびグリセリルテレフタ

レートである。該(A1)の水酸基価は通常200~500、好ましくは230~450である。水酸基価が200未満では硬質ポリイソシアヌレートフォームの耐熱性が低下し、500を越えるとフォームが脆くなる。また、ポリオール(A)中の該(A1)の量は、(A)の重量に基づいて通常35~75重量%、好ましくは40~70重量%である。(A1)の量が35重量%未満では、硬質ポリイソシアヌレートフォームの耐熱性が低下し、75重量%を越えるとフォームの機械的強度が低くなる。

【0010】本発明で用いられるアミン系ポリオール(A2)は、芳香族アミン系ポリオール(a1)および/または脂肪族アミン系ポリオール(a2)からなる。(a1)を構成するトルエンジアミンとしては、例えば2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミン、2,3-トルエンジアミン、3,4-トルエンジアミンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは、2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミンおよびこれらの混合物である。これらのトルエンジアミンに付加させるアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド(以下EOと略記)、プロピレンオキサイド(以下POと略記)、ブチレンオキサイド(以下BOと略記)およびこれらの2種以上の併用(ブロック及び/又はランダム付加)が挙げられる。これらのうち好ましいものは、EO、POおよびこれらの併用系である。該アルキレンオキサイドの付加モル数は、通常1~20モル、好ましくは2~15モルである。該(a1)の水酸基価は、通常300~450、好ましくは320~430である。水酸基価が300未満では硬質ポリイソシアヌレートフォームの耐熱性が低下し、450を越えると高粘度となり作業性が悪くなる。該(a1)はそれ単独を(A2)として用いてもよく、(a2)と併用してもよい。

【0011】アミン系ポリオール(A2)において、脂肪族アミン系ポリオール(a2)を構成するエチレンジアミンに付加するアルキレンオキサイドとしては、EO、PO、BOおよびこれらの2種類の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、EO、POおよびこれらの併用系である。該(a2)の水酸基価は、通常3

70~750、好ましくは500~750である。水酸基価が370未満では硬質ポリイソシアヌレートフォームの耐熱性が低下し、750を越えると活性が高くなり反応調整が困難となる。該(a2)はそれ単独を(A2)として用いてもよく、前記(a1)と併用してもよい。

【0012】ポリオール(A)中の該(A2)の量は、通常25~65重量%、好ましくは30~60重量%である。(A2)の量が25重量%未満では得られる硬質ポリイソシアヌレートフォームの耐熱性および機械的強度が不十分となり、65重量%を越えると後述する有機ポリイソシアネート(B)との混合性が悪くなる。

【0013】さらに必要により、通常のポリイソシアヌレートフォームに使用されるポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールを併用できる。ポリエーテルポリオールの具体例としては、多価アルコール、多価フェノール、ビスフェノール類、脂肪族アミン、芳香族アミン、脂環式アミン、複素脂環式アミン、マンニッヒポリオールなどの活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加した化合物などが挙げられる。多価アルコールの具体例としては、2価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなど)；3価以上のアルコール(グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、ソルビトール、シュクロースなど)などが挙げられる。多価フェノールの具体例としては、ピロガロール、ハイドロキノンなどが挙げられる。ビスフェノール類の具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、フェノールとホルムアルデヒドとの低縮合物などが挙げられる。脂肪族アミンの具体例としては、アルキレンジアミン(プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)、ポリアルキレンポリアミン(ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ペンタメチレンヘキサミンなど)、アルカノールアミン(エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミンなど)などが挙げられる。芳香族アミンの具体例としては、アニリン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンジアニリン、ジフェニルエーテルジアミンなどが挙げられる。脂環式アミンの具体例としては、イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミンなどが挙げられる。複素環式アミンの具体例としては、アミノエチルピペラジンなどが挙げられる。マンニッヒポリオールとしては、例えば前記多価フェノール、前記脂肪族アミンおよびホルマリンの反応により得られる化合物が挙げられる。これらの活性水素化合物は、2種以上の混合物であってもよい。これらのうち好ましいものは、多価アルコールおよび多価フェノール

ルである。活性水素化合物に付加するアルキレンオキサイドとしては、EO、PO、BOおよびこれら2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、EO、POおよびこれらの併用である。

【0014】ポリエステルポリオールの具体例としては、例えば多価アルコール(前記の2価アルコール、3価アルコールなど)と多塩基酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、ダイマー酸、トリメリット酸など)とを反応させて得られる縮合ポリエステルポリオール、ε-カプロラクトンなどのラクトンを開環重合して得られるポリラクトンポリオールなどが挙げられる。

【0015】本発明で用いられる有機ポリイソシアネート(B)としては特に制約はなく、従来から硬質ポリイソシアヌレートフォームに使用されている化合物が使用できる。このような有機ポリイソシアネートとしては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、およびこれらの変性物(例えば、カルボジイミド変性、アロファネート変性、ウレア変性、ビュレット変性、イソシアヌレート変性、オキサゾリドン変性など)、イソシアネート基末端プレポリマーなどが挙げられる。芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1,3-または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、ジフェニルメタン-2,4'-または4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(粗製MDI)、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネートなどが挙げられる。脂肪族イソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。変性ポリイソシアネートの具体例としては、カルボジイミド変性MDI、ショ糖変性TDI、ひまし油変性MDIなどが挙げられる。これらのうちで好ましいものは、MDI、粗製MDI、ショ糖変性TDIおよびカルボジイミド変性MDIである。

【0016】本発明における触媒(C)を構成する第3級アミンとしては、脂肪族アミン類(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジエチル-1-プロピルアミン等)；脂環式アミン類[N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-エチルヘキサメチレンイミン、

N-メチルモルホリン、N-ブチルモルホリン、N、N'-ジメチルピペラジン、N、N'-ジエチルピペラジン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピコリン類、1-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,4-ジメチル-2-エチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾリン、1,2,4-トリメチルイミダゾリン、1,4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン等]; およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセンおよび1,2,4-トリメチルイミダゾリンである。該(C)を構成する有機酸としては、脂肪族モノカルボン酸[蟻酸、酢酸、オクチル酸、2-エチルヘキサン酸など]; 脂肪族ポリカルボン酸(蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸など); 芳香族モノカルボン酸(安息香酸、トルイル酸、エチル安息香酸など); 芳香族ポリカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸、トリメリット酸など); フェノール化合物(フェノール、レゾルシン等); スルホン酸化合物(アルキルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸など); リン酸エステル化合物等が挙げられる。該有機酸は1種または2種以上の混合物として用いることができる。これらのうち好ましいものは脂肪族カルボン酸化合物および芳香族カルボン酸化合物であり、特に好ましいものはオクチル酸および蟻酸である。

【0017】該(C)は、例えば、相当する第3級アミンと炭酸ジエステル(炭酸ジメチルなど)とを反応させて第4級アンモニウム炭酸塩を形成させ、次いで有機酸とアニオン交換反応させ、副生する炭酸ガスとアルコールを除去することにより得られる。該(C)の具体例としては、メチルトリエチルアンモニウム・オクチル酸塩、N-8-メチル-1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセニウム・オクチル酸塩および1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム・オクチル酸塩、メチルトリエチルアンモニウム・蟻酸塩などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、メチルトリエチルアンモニウム・オクチル酸塩、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム・オクチル酸塩およびメチルトリエチルアンモニウム・蟻酸塩である。

【0018】該(C)の使用量は、(A)の重量に基づいて通常0.1~8重量%、好ましくは0.5~5重量%である。(C)の使用量が0.1重量部未満では、硬質ポリイソシアヌレートフォームの機械的強度が不十分となり、8重量%を越えると硬質ポリイソシアヌレートフォーム製造時の液流れ性が低下する。

【0019】該(C)と共に、必要によりポリイソシア

ヌレート反応に通常使用される触媒、例えばアミン系触媒[N,N,N,ジメチルアミノエチル-s-トリアジン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-エチルモルホリン、ジメチルエタノールアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7など]、金属触媒(オクチル酸第一スズ、ジラウリル酸ジブチル第二スズ、オクチル酸鉛など)、脂肪族モノカルボン酸アルカリ金属塩(酢酸カリウム、オクチル酸カリウム、酢酸ナトリウムなど)などを併用することができる。

【0020】本発明において、発泡剤(D)としては、水素原子含有ハロゲン化炭化水素および/または水が用いられる。水素原子含有ハロゲン化炭化水素発泡剤の具体例としては、HCFCタイプのもの(例えば「HCFC-123」、「HCFC-141b」、「HCFC-22」および「HCFC-142b」)、HFCタイプのもの(例えば「HFC-134a」、「HFC-245fa」、「HFC-245ca」および「HFC-236ea」)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは、「HCFC-141b」、「HFC-134a」、「HFC-245fa」およびこれらの2種以上の混合物である。また、これらの発泡剤と共に、必要により低沸点炭化水素を併用しても良い。該低沸点炭化水素は、沸点が通常0~50℃の炭化水素であり、その具体例としてはプロパン、ブタン、ペンタン、シクロペンタンおよびこれらの混合物が挙げられる。該(D)が水素原子含有ハロゲン化炭化水素の場合、その使用量は(A)の重量に基づいて通常5~100重量部、好ましくは10~80重量部である。該(D)が水単独の場合、その使用量は(A)の重量に基づいて通常0.5~10重量部、好ましくは1~8重量部である。該(D)として水素原子含有ハロゲン化炭化水素系発泡剤および水を併用する場合、水素原子含有ハロゲン化炭化水素の使用量は、(A)の重量に基づいて通常1~100重量部、好ましくは10~80重量部であり、水の使用量は通常0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部である。また、低沸点炭化水素類の使用量は、(A)の重量に基づいて通常0~40重量部、好ましくは0~30重量部である。

【0021】さらに必要により、整泡剤、着色剤(染料、顔料)、可塑剤、充填剤、難燃剤、老化防止剤、抗酸化剤などの公知の添加剤も使用することができる。

【0022】本発明において、(A)からなるポリオール成分と(B)とを反応させて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する際のイソシアネート指数[ポリオール成分中の活性水素基1当量あたりの(B)のイソシアネート基の当量数×100]は、通常101~300、好ましくは130~280である。イソシアネート指数(以下、NCO指数と略記)が101未満では、硬質ポリイソシアヌレートフォームの耐熱性が低下する。

一方、NCO指数が300を超えると、硬質ポリイソシアヌレートフォームの脆性が大きくなる。

【0023】本発明の方法による硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法の一例を挙げると以下の通りである。まず、ポリオール成分、発泡剤、整泡剤、触媒その他の添加剤を所定量混合する。次いでポリイソシアヌレート発泡機又は攪拌機を使用して、この混合物とポリイソシアネート成分とを急速混合する。得られた混合液をモールドに注入する。硬化後脱型し、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得る。

【0024】本発明の方法で得られる硬質ポリイソシアヌレートフォームは耐熱性に優れているため、建材および高温下での断熱材として広く利用できる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の「部」は重量部を示す。

【0026】

【実施例】

【触媒(C)の製造】

製造例1

攪拌式オートクレーブにトリエチルアミン(1モル)、炭酸ジメチル(1.5モル)および溶媒としてメタノール(2.0モル)を仕込み、反応温度110℃にて12時間反応させメチルトリエチルアンモニウムメチルカーボネートのメタノール溶液を得た。このものにオクチル酸(1モル)を仕込み、副生する炭酸ガスおよびメタノールを除くことによってメチルトリエチルアンモニウム・オクチル酸塩を得た。以下、これを触媒(c-1)という。

【0027】製造例2

製造例1におけるオクチル酸(1モル)に代えて、蟻酸(1モル)を用いた以外は製造例1と同様にして、メチルトリエチルアンモニウム・蟻酸塩を得た。以下、これを触媒(c-2)という。

【0028】製造例3

製造例1におけるトリエチルアミン(1モル)に代えて、1,2,4-トリメチルイミダゾリン(1モル)を用いた以外は製造例1と同様にして、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリウム・オクチル酸塩を得た。以下、これを触媒(c-3)という。

【0029】実施例1

無水フタル酸(4.0モル)、ジエチレングリコール(5.0モル)およびグリセリン(1.0モル)を常法により縮合反応させて得た水酸基価350の芳香環含有ポリエステルポリオール(A1-1)50部、「TDA-80」〔トルエンジアミンの異性体混合物(2,4異性体/2,6異性体=80/20重量比)、日本ポリウレタン社製〕(1.0モル)にPO(8.9モル)を付加した水酸基価350のポリオール(a1-1)50部

(全ポリオールの平均水酸基価350)、「ファイロールPCF」(アクゾジャパン社製、難燃剤)5部、「シリコーンSH-193」(トーレダウコーニング社製、整泡剤)3.0部、メチルトリエチルアンモニウム・オクチル酸塩(c-1)3.0部、水2.0部および「HCFC-141b」52部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネートMR-100」(日本ポリウレタン社製、粗製MDI)321部(NCO指数=280)を加えてホモディスパー(特殊機化製攪拌機)3000rpmで10秒攪拌後、混合液を35℃に温度調節した300mm×300mm×50(厚み)mmのモールドに150g注入した。10分後に脱型し、硬質イソシアヌレートフォームを得た。

【0030】実施例2

芳香環含有ポリエステルポリオール(A1-1)50部、エチレンジアミン(1モル)にEO(4.0モル)とPO(3.7モル)を付加した水酸基価500のポリオール(a2-1)50部(全ポリオールの平均水酸基価425)、「ファイロールPCF」5部、「シリコーンSZ-1642」(日本ユニカー社製、整泡剤)3.0部、メチルトリエチルアンモニウム・蟻酸塩(c-2)0.5部、水2.0部および「HCFC-141b」46部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネートMR-100」265部(NCO指数=200)を加えて、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

【0031】実施例3

無水フタル酸(3.0モル)、ジエチレングリコール(3.0モル)およびグリセリン(1.0モル)を常法により縮合反応させて得た水酸基価230の芳香環含有ポリエステルポリオール(A1-2)70部、「TDA-80」(1.0モル)にEO(3.0モル)とPO(5.3モル)とを付加した水酸基価400のポリオール(a1-2)30部(全ポリオールの平均水酸基価280)、「ファイロールPCF」5部、「シリコーンSH-193」3.0部、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム・オクチル酸塩(c-3)5.0部、水2.0部および「HCFC-141b」47部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネートMR-100」274部(NCO指数=280)を加えて、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

【0032】実施例4

芳香環含有ポリエステルポリオール(A1-2)70部、エチレンジアミン(1モル)にPO(4.0モル)を付加した水酸基価750のポリオール(a2-2)30部(全ポリオールの平均水酸基価386)、「ファイロールPCF」5部、「シリコーンSZ-1642」

3. 0部、触媒(c-2) 2. 0部、水2. 0部および「HCFC-141b」43部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネートMR-100」247部(NCO指数=200)を加えて、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

【0033】実施例5

無水フタル酸(1. 0モル)とジエチレングリコール(2. 0モル)とを常法により縮合反応させて得た水酸基価440の芳香環含有ポリエステルポリオール(A1-3)40部、ポリオール(a1-2)30部、ポリオール(a2-2)30部(全ポリオールの平均水酸基価525)、「ファイロールPCF」5部、「シリコーンSZ-1642」2. 0部、触媒(c-1)0. 5部、N, N, N, ジメチルアミノエチル-s-トリアジン0. 5部、オクチル酸カリウム1. 0部、水3. 0部および「HCFC-141b」40部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネートMR-100」224部(NCO指数=130)を加えて、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

【0034】実施例6

芳香環含有ポリエステルポリオール(A1-3)40部、ポリオール(a1-2)30部、エチレンジアミン(1. 0モル)にPO4. 8モルを付加した水酸基価660のポリオール(a2-3)30部(全ポリオールの平均水酸基価498)、「ファイロールPCF」5部、「シリコーンSZ-1642」3. 0部、触媒(c-2)1. 0部および水6. 0部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネートMR-100」274部(NCO指数=130)を加えて、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

【0035】実施例7

芳香環含有ポリエステルポリオール(A1-1)50部、ポリオール(a1-3)50部(全ポリオールの平均水酸基価325)、「ファイロールPCF」5部、「シリコーンSH-193」3. 0部、触媒(c-1)4. 0部および水8. 0部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネートMR-100」557部(NCO指数=280)を加えて、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌ

レートフォームを得た。

【0036】

【0037】比較例1

実施例1の触媒(c-1)に代えて、N, N, N-ジメチルアミノエチル-s-トリアジンを同量用いた以外は実施例1と同様にして、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

【0038】比較例2

実施例2の触媒(c-2)0. 5部に代えて、オクチル酸カリウム1. 0部を用いた以外は実施例2と同様にして、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

【0039】比較例3

実施例3の触媒(c-3)5. 0部に代えて、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール3. 0部を用いた以外は実施例3と同様にして、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

【0040】比較例4

芳香環含有ポリエステルポリオール(A1-3)50部、ポリオール(a1-3)50部(全ポリオールの水酸基価325)、「ファイロールPCF」5部、「シリコーンSH-193」3. 0部、オクチル酸カリウム3. 0部および水8. 0部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネートMR-100」400部(NCO指数=200)を加えて、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

【0041】実施例1~7の硬質イソシアヌレートフォームの寸法変化率および圧縮強さ測定結果を表1に、比較例1~4の硬質ポリイソシアヌレートフォームの寸法変化率および圧縮強さ測定結果を表2にそれぞれ示す。

（評価方法）

耐熱性の測定は、脱型1日後10cm角(厚み5cm)のテストサンプルを切り出し、厚み $[L_1 (cm)]$ を測定した。このサンプルを150℃の恒温槽に3日間放置後、再度寸法 $[L_2 (cm)]$ を測定し、下記計算式により寸法変化率を求めた。

$$\text{寸法変化率}(\%) = (L_2 - L_1) \times 100 / L_1$$

圧縮強さの測定は、JISA9514の圧縮強さの試験法に基づいて行った。

【0042】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7
寸法変化率 (%)	2.8	3.5	2.9	3.4	3.1	3.8	3.5
圧縮強さ (Kg/cm ²)	2.0	2.1	1.9	2.1	2.2	2.0	1.8

【0043】

【表2】

比較例	1	2	3	4
寸法変化率 (%)	6.7	4.8	6.1	5.0
圧縮強さ (Kg/cm ²)	1.6	1.4	1.4	1.5

【0044】表1および表2から明かなように、実施例 20
1～7の寸法変化率は、比較例1～4の寸法変化率と比
較して、明らかに小さく、耐熱性が良好であることを示*

*している。

【0045】

【発明の効果】本発明の硬質イソシアヌレートフォーム製造法を用いることにより、水素原子含有ハロゲン化炭化水素や水を発泡剤として使用しても、従来のCFC-11を使った場合と同等の硬化時間で脱型が可能となる。また、従来の触媒を用いたポリイソシアヌレートフォームに比べ、寸法変化率が小さくなり耐熱性が大幅に改善される。上記効果を奏することから、本発明の方法で得られる硬質ポリイソシアヌレートフォームは建材および高温下での断熱材として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08G 101:00)

C08L 75:04

識別記号

F I

(56)参考文献 特開 平6-239952 (J P, A)
特開 平5-125141 (J P, A)
特開 平5-209078 (J P, A)
特開 平6-256448 (J P, A)
特開 昭62-156118 (J P, A)
特開 昭60-35015 (J P, A)
特表 平5-505850 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08G 18/00 - 18/87

CA (STN)

REGISTRY (STN)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.